

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-235894

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

---

(21)Application number : 2000-374415

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 08.12.2000

(72)Inventor : KOIZUMI KATSUO

ANDO OSAMU

TAKAHASHI NORIAKI

ISHIKAWA TOMOKO

JO USEI

---

(30)Priority

Priority number : 11356833    Priority date : 16.12.1999    Priority country : JP

---

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic charge image developing toner excellent in low temperature fixability and oilless fixability.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner is obtained by a process including a 1st step in which the surface of a toner (core toner) having 2-20  $\mu\text{m}$  average particle diameter and comprising a bonding resin preferably having 30-55°C Tg is coated with fine resin particles preferably including a wax and the particles are fixed or fused and a 2nd step in which the surface of the toner is further coated with wax-free fine resin particles and the particles are fixed or fused.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## (12) 公開特許公報 (A)

(19) 日本国特許庁 (JP) (11) 特許公開番号  
特開2001-235894  
(P2001-235894A)  
(43) 公開日 平成13年8月31日 (2001.8.31)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	G 03 G	9/08	識別記号	F I	チーコード (参考)
			365	G 03 G	9/08 365 2H005
			311		311
			321		321
			325		325
9/087					

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-374415(P2000-374415)	(71) 出願人	00005588 三菱化学株式会社
(22) 出願日	平成12年12月8日 (2000.12.8)	(72) 発明者	小泉 勇男 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(31) 優先権主張番号	特願平11-358833	(72) 発明者	神奈川県相模原市下丸沢128-3 安藤 修
(32) 優先日	平成11年12月18日 (1999.12.16)	(72) 発明者	神奈川県横浜市磯子区丘ヶ丘1-7-5 高橋 徳明
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	100103957 東京都港区赤坂清水1-8-6 弁護士 長谷川 曜司

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 静電荷現像用トナー

## (57) 【要約】

【課題】 低温定着性、オイルレス定着性に優れる静電荷現像用トナーを得る。

【解決手段】 静電荷現像用トナーにおいて、平均粒子径が2〜20μmで、好ましくはTg30〜55℃の結着樹脂からなるトナー（芯トナー）の表面に、好ましくはワックスを内包化した、樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第一段目の行程と、ワックスを含まない樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる第二段目の行程とを含む工程により得られる静電荷現像用トナー。低温定着性とオイルレス定着性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電荷現像用トナーにおいて、平均粒子径が2〜20μmである芯トナーの表面に、二段で樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させることにより得られる静電荷現像用トナー。

【請求項2】 芯トナーがワックスを含んでおり、該ワックスが、パラフィン系、オレフィン系、天然もしくは合成の脂肪酸エステル系、脂肪酸アミド系、長鎖アルキルケトン樹脂系及び変成シリコン樹脂系からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項3】 芯トナーが、芯トナーのベーク樹脂10重量部に対してワックスを1〜40重量部含有する請求項2に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項4】 芯トナーに含まれるワックスの融点が30〜100℃である請求項2又は3に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項5】 芯トナーのベーク樹脂のガラス転移点（Tg）が30〜55℃であることを特徴とする請求項1〜4のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項6】 第一段目の樹脂微粒子がワックスを含んでおり、該ワックスが、パラフィン系、オレフィン系、天然もしくは合成の脂肪酸エステル系、脂肪酸アミド系、長鎖アルキルケトン樹脂系及び変成シリコン樹脂系からなる群から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項1〜5のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項7】 第一段目の樹脂微粒子が、ワックスを1〜40重量部（ベーク樹脂を100重量部とする）含有する請求項6に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項8】 第一段目の樹脂微粒子に含まれるワックスの融点が30〜100℃である請求項6又は7に記載の静電荷現像用トナー。

【請求項9】 第一段目の樹脂微粒子のベーク樹脂が、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂である請求項1〜8のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項10】 第二段目の樹脂微粒子のベーク樹脂が、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとの共重合樹脂、又は、スチレンとアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルとアクリル酸もしくはメタクリル酸との三元もしくは多元共重合樹脂である請求項1〜9のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

【請求項11】 第二段目の樹脂微粒子がワックスを含まない請求項1〜10のいずれかに記載の静電荷現像用トナー。

(2)

【請求項12】 平均粒子径が2〜20μmである芯トナーの表面に、ワックスを含有する樹脂微粒子を被覆し、さらにワックスを含有しない樹脂微粒子を被覆し、続いて芯トナーと、ワックスを含有する樹脂微粒子と、ワックスを含有しない樹脂微粒子とを固着又は融着させることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷現像用トナーに関する。さらに詳しくは、低温定着性とオイルレス定着性を併せ持つ静電荷現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真複写機やプリンターは、製造コストやエネルギーコストを低減化するため、装置の小型化志向にあり、その一方として、シリコンオイルタンクや塗布装置が不要となる、オイルレス定着性で且つ、より低温で定着できる静電荷現像用トナーが望まれていた。このような要求に対して、トナー結着樹脂のTg或いは溶融温度を下げる試みがなされてきたが、トナー結着樹脂のTg或いは溶融温度を下けるとトナーの保存安定性（耐ブロッキング性）が悪くなり、ともに夏場には50℃にも及ぶ過酷な条件下に曝されることもしばしばあるため、場合によってはトナーの形状を保てず、ブロック状の着色樹脂になってしまいうこともある。

【0003】 省エネルギーを主眼とした低温定着性静電荷現像用トナーは、概して保存安定性（耐ブロッキング性）に問題があり、この低温定着性と保存安定性（耐ブロッキング性）には悪影響関係が成り立ち、トナー結着樹脂の物性によってこの目的を達成しようとする場合、低温定着性を付与すると保存安定性（耐ブロッキング性）が悪くなり、保存安定性（耐ブロッキング性）を付与すると低温定着性が悪化するという結果になって、これを回避するために多量の合成エステルワックスをトナー中に含有させる方法（特許公報第2949558号）や融着重合を利用して低Tgのコアに高Tgのシェルを形成させる方法（再公表特許WO97/01131）等が提案されているが未だ満足できる性能は得られていない。

【0004】 また、オイルレス定着性の要求に対して、トナー結着樹脂の重合度を上げ粘弾性を上げる試みや、トナー中に多量のワックスを含有させる試み（公開平8-50368号）などがなされたが、前者では定着に要するエネルギーコストが大きくなり、また後者では、混練粉法ではワックス含有量が十分でないため乳化重合や懸濁重合で製造するが、多量のワックスを含有させるため、ワックスが定着前に浸出し、装置汚れを起こす場合があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来用いら

50

(3)

3

れていた低温定着性静電荷現像用トナーの欠点及び、オイルレス定着性と保存安定性 (耐ブロッキング性) を併せ持った、新規のオイルレス定着性の静電荷現像用トナーを提供することを目的とする。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ であるトナー (以下トナーと称す) の表面に、微粒子を二段階で被覆し、固着もしくは融着することにより低湿定着性で保存安定性 (耐ブロッキング性) が良く、且つオイルレス定着性の静電荷現像用トナーを製造することができると見出し、本発明に到達した。

[0007] すなわち、本発明の要旨は、静電荷現像用トナーにおいて、平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ であるトナー (芯トナー) の表面に、二段で樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させることにより得られる静電荷現像用トナーにある。本発明の別の要旨は平均粒子径が $2\sim 20\mu\text{m}$ である芯トナーの表面に、ワックスを含有する樹脂微粒子を被覆し、さらにワックスを含有しない樹脂微粒子を被覆し、続いて芯トナーと、ワックスを含有する樹脂微粒子と、ワックスを含有しない樹脂微粒子とを固着又は融着させることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法に存する。

[0008]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用される芯トナーは重合トナー、粉砕トナーのいずれでもよく特に限定されないが、低湿定着性を目的とする場合には芯トナーの $T_g$ が $30\sim 55^\circ\text{C}$ の結着樹脂で構成されているものが好ましい。 $T_g$ が $30^\circ\text{C}$ 以下も低いと芯トナーの製造が難しく、また保存安定性のバランズが取り難くなり、また、 $T_g$ が $55^\circ\text{C}$ より高いと低湿定着性が損なわれることがある。

[0009] 本発明に使用される芯トナーの組成は、通常用いられるトナーの組成のものと良く、結着樹脂と着色剤、帯電制御剤、ワックスなどを混練して粉砕したものの、或いは凝結粉砕したものや、ベース樹脂成分モノマーと着色剤、帯電制御剤、ワックスなどの混合物を溶解重合したもの、或いは、結着樹脂成分モノマーを乳化重合したラテックスと着色剤、帯電制御剤、ワックスなどの混合物を溶解成長させ、任意粒子径に成形したもので、更には、ワックス内包化ラテックスと着色剤、帯電制御剤などの混合物を溶解成長させ、任意粒子径に成形したものである。芯トナーの平均微粒子径は $2\sim 20\mu\text{m}$ 、好ましくは $2\sim 11\mu\text{m}$ である。

[0010] 芯トナーの主成分であるベース樹脂としては通常トナーのバインダー樹脂として用いられる樹脂がいずれも使用でき、例えば、ポリスチレン樹脂、ポリエ

(4)

5

るが、具体的に低分子重量ポリエチレン、低分子重量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレフィン系ワックス、天然及び合成シリコン樹脂系のワックス、アルキル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、アルコール基又はフェニル基を有するシリコン、高級脂肪酸又は高級脂肪酸アミド、等が例示され、その使用量はベース樹脂 $100$ 重量部に対し $0\sim 50$ 重量部を用い、好ましくは $3\sim 25$ 重量部を用いるのがよい。ワックスの量が $1$ 重量部より少ないとオイルレス定着性が十分発揮できず、 $40$ 重量部より多いとオイルレス定着性付与効果が十分発揮されるが、トナー強度が低下したり、保存安定性が不安定になる。第二段目の樹脂微粒子はワックスを含まないもの

がよい。

[0016] 樹脂微粒子に使用されるワックスは、芯ト

ナーに使用されるワックスと同様なものが使用でき、例

えば、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂

肪酸エステル系・脂肪酸アミド系・長鎖アルキルケ

樹脂系及び変成シリコン樹脂系のうちの1種又は複合

物などであるが、具体的に低分子重量ポリエチレン、低

分子重量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレ

フィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族を有する

エステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、

アルコール基又はフェニル基を有するシリコン、高級脂肪

酸又は高級脂肪酸アミド、等が上げられる。これらワ

ックスの熔点としては、 $30\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40$

$\sim 95^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $50\sim 95^\circ\text{C}$ が特に好まし

い。

[0017] ワックス内包化樹脂微粒子の製造は、その

作成方法は特に限定されないが、好ましくはワックス微

粒子をシードとしてモノマー混合物をシード重合するこ

とによって得られる。本発明において、芯トナーに二段

で樹脂微粒子を被覆する場合、通常、一段目の樹脂微粒

子と、二段目の樹脂微粒子は、樹脂の種類、樹脂以外の

含有成分等、組成が互いに異なるもの、または平均粒

径、平均分子重量等、物性が互いに異なるものが用いら

れる。何らかの組成あるいは物性が異なるものが用いら

れる樹脂微粒子の組み合わせでも用いることができる。好まし

い実施態様では、第一段目の樹脂微粒子がワックスを

含

有しており、第二段目の樹脂微粒子がワックスを含有し

ていないものである。別の好ましい実施態様では、第一

段目の樹脂微粒子のガラス転移温度が相対的に低く、第

二段目の樹脂微粒子のガラス転移温度が相対的に高いも

のである。樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる方

法としては、芯トナーの分散液に第一段目の樹脂微粒子

分散液を添加し、種性が異なる場合には静電的付着で、

同種性の場合には粒子間吸引力を利用して、必要に応じ

てpH調整あるいは電圧調整をして付着させて被覆し、

これを乾燥処理によって固着又は融着させる。その際、必

要ならば再度pH調整あるいは電圧調整をして、トナー

粒子の凝集体の生成を防止する処方を取つてもよい。

[0018] また、第二段目の樹脂微粒子の被覆は、第

6

少ないと、保存安定性 (耐ブロッキング性) が不十分に

なりやすく、 $50$ 重量%より多いと、オイルレス定着性

付与効果が十分に発揮されなくなる傾向になるため好ま

しくない。第一段目の樹脂微粒子はワックスを包囲する

ものが好ましい。ワックスの量は、ベース樹脂 $100$ 重

量部に対し $1\sim 40$ 重量部を用い、好ましくは $3\sim 25$

重量部を用いるのがよい。ワックスの量が $1$ 重量部より

少ないとオイルレス定着性が十分発揮できず、 $40$ 重量

%より多いとオイルレス定着性付与効果が十分発揮され

るが、トナー強度が低下したり、保存安定性が不安定に

なる。第二段目の樹脂微粒子はワックスを含まないもの

がよい。

[0016] 樹脂微粒子に使用されるワックスは、芯ト

ナーに使用されるワックスと同様なものが使用でき、例

えば、パラフィン系・オレフィン系・天然及び合成の脂

肪酸エステル系・脂肪酸アミド系・長鎖アルキルケ

樹脂系及び変成シリコン樹脂系のうちの1種又は複合

物などであるが、具体的に低分子重量ポリエチレン、低

分子重量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、等のオレ

フィン系ワックス、天然及び合成の長鎖脂肪族を有する

エステル系ワックス、長鎖アルキル基を有するケトン、

アルコール基又はフェニル基を有するシリコン、高級脂肪

酸又は高級脂肪酸アミド、等が上げられる。これらワ

ックスの熔点としては、 $30\sim 100^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40$

$\sim 95^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $50\sim 95^\circ\text{C}$ が特に好まし

い。

[0017] ワックス内包化樹脂微粒子の製造は、その

作成方法は特に限定されないが、好ましくはワックス微

粒子をシードとしてモノマー混合物をシード重合するこ

とによって得られる。本発明において、芯トナーに二段

で樹脂微粒子を被覆する場合、通常、一段目の樹脂微粒

子と、二段目の樹脂微粒子は、樹脂の種類、樹脂以外の

含有成分等、組成が互いに異なるもの、または平均粒

径、平均分子重量等、物性が互いに異なるものが用いら

れる。何らかの組成あるいは物性が異なるものが用いら

れる樹脂微粒子の組み合わせでも用いることができる。好まし

い実施態様では、第一段目の樹脂微粒子がワックスを

含

有しており、第二段目の樹脂微粒子がワックスを含有し

ていないものである。別の好ましい実施態様では、第一

段目の樹脂微粒子のガラス転移温度が相対的に低く、第

二段目の樹脂微粒子のガラス転移温度が相対的に高いも

のである。樹脂微粒子を被覆して固着又は融着させる方

法としては、芯トナーの分散液に第一段目の樹脂微粒子

分散液を添加し、種性が異なる場合には静電的付着で、

同種性の場合には粒子間吸引力を利用して、必要に応じ

(5)

7

一段目の樹脂微粒子を被覆して一定時間加熱し、第一段目の樹脂微粒子を芯トナーに融着させた後に行っても良い。また、第一段目の樹脂微粒子として、これを芯トナーに融着させることなく引き続き第二段目の樹脂微粒子に被覆を行っても良い。更に、上記のいずれの場合にも、第二段目の樹脂微粒子の被覆の後に、芯トナーと第二段目の樹脂微粒子と第二段目の樹脂微粒子を一定時間加熱して融着を行ってもよい。

[0019]

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明する。以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、平均粒径、平均分子量、ガラス転移点 (T<sub>g</sub>)、定着温度幅、及び耐ブロッキング性は、それぞれ下記の方法により測定した。

平均粒径：ホリバ社製 LA-500、日機装社製マイクロトラック UPA、コールター社製コーンカウンター、マルチサイザー II 型 (コーンカウンターと略) により測定した。

平均分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した (装置：TOSO 社製 GPC 装置 HLC-8020、カラム：Polyspher La boratory 社製 PL-gel Mixed-B 10μ、溶媒：THF、材料濃度：0.1wt%、検量機：順達社製スチレン)

ガラス転移点 (T<sub>g</sub>)：パーキンエルマー社製 DSC7 により測定した (30℃から 100℃まで 7℃で昇温し、100℃から -20℃まで急冷し、-20℃から 100℃まで 12℃で昇温し、2回目の昇温時に観察された T<sub>g</sub> の値を用いた)。

30

(1-A) 混練粉砕法トナー

スチレン/アクリル樹脂 100部 (Mw 3.4万、T<sub>g</sub> 30℃)

シアン顔料

パラフィンワックス

帯電制御剤 P-51

とを 2 軸押し出し混練機 PCM30 (池貝鉄工所製) で

混練し、粉砕分級してコーンカウンターでの平均粒径 ※

[0020]

(1-B) 混練粉砕法トナー

スチレン/アクリル樹脂 100部 (Mw 3.4万、T<sub>g</sub> 50℃)

シアン顔料

パラフィンワックス

帯電制御剤 P-51

とを 2 軸押し出し混練機 PCM30 (池貝鉄工所製) で混練し、粉砕分級して、コーンカウンターでの平均粒径 9.1μm のトナー (B) を得た。

【0021】(1-C) 乳化重合凝集トナー (重合体一次粒子分散液) 攪拌装置 (3 枚後送翼)、加熱冷却装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器 (容積 21、内径 120mm) に 10% ド

50

[モノマー類]

デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液 5.3部、★

(6)

9

スチレン

アクリル酸ブチル

アクリル酸

プロモトリクロロメタン

1% 2-メルカプトエタノール水溶液

[乳化剤水溶液]

10% ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液

1% ポリオキソエチレンノニルフェニルエーテル水溶液

脱塩水

[開始剤水溶液]

2% 過酸化水素水溶液

2% アスコルビン酸水溶液

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。

重合体の THF 可溶分の重量平均分子量は 54,000

0、UPA で測定した平均粒径は 154nm、T<sub>g</sub> は

40℃であった。

【0023】(着色剤微粒子分散液) ビジメントブルー

15:3 の水分分散液 (EP-700 Blue GA、

大日精化製、固形分 35%) UPA で測定した平均粒径 ※

測定した平均粒径は 200nm であった。

20

(芯トナーの製造)

重合体一次粒子分散液

パラフィンワックス (UVAX-1266、日本精細製)

分散液

着色剤微粒子分散液

帯電制御剤微粒子分散液

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造

した。反応器 (容積 1 リットル、ディスプレイ) に重合体

一次粒子分散液とパラフィンワックス分散液、着色剤微

粒子分散液、帯電制御剤分散液を仕込み、均一に混合し

た。得られた混合分散液を攪拌しながら pH を 3.5 に

調整した。その後攪拌しながら昇温して、粒径が 5.5 ※

(1-E) 懸濁重合トナー

スチレン

ブチルアクリレート

ジビニルベンゼン

カーボンブラック (三菱化学製 MA100S)

パラフィンワックス (日本精細製 UVAX-1266)

分散剤 (楠本化成製 ディスパロン)

重合開始剤 (和光純薬製 V-65)

を、常法により混合分散してモノマー混合物を調製し ★

リン酸三カルシウム

ポリアクリル酸ナトリウム

塩化カルシウム

脱塩水

の混合分散液を用意しておき、これにモノマー混合物を

添加して懸濁液を調製し、常法により懸濁重合して、酸

洗浄・濾過・水洗・乾燥して、Mw 3.3万、T<sub>g</sub> ☆

(1-F) 懸濁重合トナー

モノマー混合物組成を、

スチレン

6.7部

10

5.9部

3.9部

2部

0.5部

3部

2.7部

1.1部

2.2部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

3.6部

(7)

12

II  
 アクリルアクリレート 3.2, 6部  
 ジビニルベンゼン 0, 4部  
 カーボンブラック (MA100S) 4部  
 バラフィンワックス (LUVAX-1266) 5部  
 分散剤 (デイスパロン) 1, 5部  
 重合開始剤 (V-65) 5部

とした他は (1-E) と同様、ドデシルベンゼン重合して、Mw 3.2万、樹脂Tg 50℃、コールドターカウターでの平均粒子径 8.2 μm の懸濁重合 (F) を得た。

(2-G) バラフィンワックス内包化樹脂微粒子

スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の

混合モノマー

にバラフィンワックス (LUVAX-1266 日本精製) 10部

を均一溶解しておき、ドデシルベンゼン/スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。1リウムで乳化し、過酸化水素を開始剤として乳化重合して、Mw 7.4万、樹脂Tg 65℃、UPAで測定した平均粒子径 0.206 μm、樹脂濃度 20 wt % のバラフィンワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (G) を得た。

【0027】 (2-H) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子  
 (ワックス分散液) 脱塩水 6.9, 7.4部、ベヘン酸へニルを主体とするエステル系ワックス (ユニスター-M-22 2.2 SL、日本油製) 3.0部、ドデシルベンゼン/スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

【0028】

【モノマー類】  
 スチレン 75, 2部  
 アクリル酸 22, 8部  
 アクリル酸 2部  
 プロモトリクロロメタン 0, 5部  
 1% 2-メルカプトエタノール水溶液 3部  
 【乳化剤水溶液】  
 10% ドデシルベンゼン/スチレン/アクリル酸ナトリウム水溶液 2, 7部  
 1% ポリオキシエチレン/ニル/アクリル酸水溶液 1, 1部  
 脱塩水 22部

【開始剤水溶液】

2% 過酸化水素水溶液 36部

2% アスコルビン酸水溶液 36部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液 (H) を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は71, 000、UPAで測定した平均粒子径は254 nm、Tg 65℃であった。

【0029】

(2-1) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子

モノマー部数

スチレン

アクリル酸 72部

アクリル酸 26部

アクリル酸 2部

とした他は (2-H) と同様にして、Mw 6.9万、Tg 60℃、UPAで測定した平均粒子径 0.244 μm、樹脂濃度 20 wt % のエステル系ワックス内包化樹脂

微粒子ラテックス (I) を得た。

【0030】

(8)

13

(2-1) エステル系ワックス内包化樹脂微粒子  
 ワックス分散液部数を70部、モノマー部数を

スチレン

アクリル酸 64部

アクリル酸 23部

アクリル酸 2部

とした他は (2-H) と同様にして、Mw 5.4万、樹脂Tg 60℃、UPAで測定した平均粒子径 0.206 μm、樹脂濃度 20 wt % のエステル系ワックス内包化樹脂微粒子ラテックス (J) を得た。

【0031】 (3) 第二段目の樹脂微粒子

(3-K) ポリメチルメタクリレート/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の

懸濁重合液を得た。

【0032】 (3-L) ジアリルフタレートとアクリル酸/エステルの

重合体樹脂エマルジョン (L) (樹脂濃度 40 wt %、樹脂Tg 90℃、UPAでの平均粒子径 0.1 μm)

(3-M) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0033】 (3-N) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0034】 (3-O) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0035】 (3-P) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0036】 (3-Q) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0037】 (3-R) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0038】 (3-S) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0039】 (3-T) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0040】 (3-U) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0041】 (3-V) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0042】 (3-W) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0043】 (3-X) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0044】 (3-Y) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0045】 (3-Z) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0046】 (3-AA) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0047】 (3-AB) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0048】 (3-AC) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0049】 (3-AD) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0050】 (3-AE) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0051】 (3-AF) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0052】 (3-AG) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0053】 (3-AH) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0054】 (3-AI) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0055】 (3-AJ) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0056】 (3-AK) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0057】 (3-AL) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0058】 (3-AM) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0059】 (3-AN) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0060】 (3-AO) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0061】 (3-AP) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0062】 (3-AQ) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0063】 (3-AR) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0064】 (3-AS) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0065】 (3-AT) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0066】 (3-AU) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0067】 (3-AV) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0068】 (3-AW) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0069】 (3-AX) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0070】 (3-AY) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。

【0071】 (3-AZ) スチレン/アクリル酸=75, 2/22, 8/2の懸濁重合液を得た。



(11)

20

19  
ワックス分散液を使用せず、モノマー類部数を  
スチレン 88部  
アクリル酸ブチル 12部  
アクリル酸 2部  
ブチルメタクリレート 0.5部  
2-メルカプトエタノール 0.01部  
ヘキサジオールジエタノール 0.4部  
に要する以外は重合体一次粒子分散液と同様に、  
乳白色の重合体分散液を得た。  
\* 重合体一次粒子分散液は54.000、UPAで測定した平均  
粒子径は83nm、Tgは85℃であった。

10  
(現像用トナーの製造)  
重合体一次粒子分散液 80部 (固形分として)  
樹脂微粒子分散液-1 20部 (固形分として)  
樹脂微粒子分散液-2 5部 (固形分として)  
着色剤微粒子分散液 6.7部 (固形分として)  
帯電制御剤微粒子分散液 2部 (固形分として)  
1.5%ネオゲンSC水溶液 0.5部 (固形分として)  
※ 上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造  
した。反応器 (容積11、パツフル付きアンカー翼) に  
重合体一次粒子分散液とネオゲンSCを仕込み、均一に  
混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合  
した。得られた混合分散液を攪拌しながら30℃で攪拌  
した。アルミニウム水溶液を添加した (固形分として0.4  
部)。その後、攪拌しながら50℃に昇温して1時間保  
持し、更に57℃に昇温して1時間保持した。樹脂微粒  
子分散液-1、樹脂微粒子分散液 (固形分として  
0.2部) を添加し、さらに30分間帯電制御剤微粒  
子分散液、樹脂微粒子分散液、樹脂微粒子分散液  
(固形分として0.1部) を添加し、59℃に昇温して  
30分保持した後1.5%ネオゲンSC水溶液 (固形分として  
0.055) [実施例-8]  
\* 重合体一次粒子分散液を  
ワックス分散液を使用せず、モノマー類部数を  
スチレン 79部  
アクリル酸ブチル 21部  
アクリル酸 3部  
ブチルメタクリレート 0.5部  
2-メルカプトエタノール 0.01部  
に要する以外は実施例7の重合体一次粒子分散液と同  
様に、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTH  
F可溶分の重量平均分子量は70.000、UPAで測  
定した平均粒子径は200nm、Tgは71℃であっ  
た。  
\* (現像用トナーの製造)  
重合体一次粒子分散液 50部 (固形分として)  
樹脂微粒子分散液-1 50部 (固形分として)  
樹脂微粒子分散液-2 5部 (固形分として)  
着色剤微粒子分散液 6.7部 (固形分として)  
帯電制御剤微粒子分散液 2部 (固形分として)  
1.5%ネオゲンSC水溶液 0.5部 (固形分として)  
上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造  
した。反応器 (容積11、パツフル付きアンカー翼) に  
重合体一次粒子分散液とネオゲンSCを仕込み、均一に  
混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合

(12)

22

21  
した。得られた混合分散液を攪拌しながら30℃で攪拌  
アルミニウム水溶液を添加した (固形分として0.4  
部)。その後、攪拌しながら50℃に昇温して1時間保  
持し、更に60℃に昇温して30分保持した。樹脂微粒  
子分散液-1、樹脂微粒子分散液 (固形分として  
0.2部) を添加し、さらに30分間帯電制御剤微粒  
子分散液、樹脂微粒子分散液、樹脂微粒子分散液  
(固形分として0.1部) を添加し、62℃に昇温して  
30分保持した後1.5%ネオゲンSC水溶液 (固形分と  
して3部) を添加してから95℃に昇温し、4時間保持  
した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによ  
りトナーを得た。コールドターカウターによる体積平均\*  
表-1 定着性及び耐ブロッキング性  
実施例及び比較例No. 定着温度幅 (℃) 耐ブロッキング性  
120mm/s 30mm/s  
実施例1 115~155 未測定 ○  
実施例2 130~165 未測定 ○  
実施例3 120~165 未測定 ○  
実施例4 120~165 未測定 ○  
実施例5 120~160 未測定 ○  
実施例6 130~175 未測定 ○  
実施例7 210~220 130~220 ○  
実施例8 170~220 140~180 ○  
比較例1 なし 未測定 ××  
比較例2 なし 未測定 △  
比較例3 110~125 未測定 ×  
比較例4 115~125 未測定 ×  
比較例5 125~130 未測定 △  
[0058]  
[発明の効果] 本発明の方法によれば、低温定着性で且  
つ保存安定性 (耐ブロッキング性) の良好な、オイルレ  
ス定着性を有するトナーを、容易に製造することが出来  
る。

22  
\* 粒子径は7.2μm、体積粒子径の5μm以下の割合は2.5%、15μm以上の割合は0.2%、体積平均粒子径と  
数平均粒子径の比は1.11だった。トナー100部に対  
し、親水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌  
し、現像用トナーを得た。現像用トナーの定着性を評価  
したところ、定着速度120mm/sでは170~220  
0℃で定着し、定着速度30mm/sでは140~180  
0℃で定着した。実施例及び比較例の結果を表-1にま  
とめて示す。  
【0057】  
【表1】

フロントページの続き

(S)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号 F I G 0 3 G 9/08 3 8 1  
トナー (参考)  
(72)発明者 石川 智子  
神奈川県横浜市青葉区鶴巻町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
(72)発明者 徐 宇清  
神奈川県横浜市青葉区鶴巻町1000番地  
三菱化学株式会社横浜総合研究所内  
Fターム (参考) 2H005 A06 A12 A13 AB03 CA04  
CA06 CA12 CA13 CA14 DA10  
EA03 EA05 EA07